

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108683

(43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.Cl.

C30B 15/10  
H01L 21/208

(21)Application number : 02-224252

(22)Date of filing : 28.08.1990

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(72)Inventor : YOKOTA SHUJI  
SHIMIZU TAKANARI  
INO EIICHI  
NIWAYAMA TADASHI  
SUKAI SHINICHI

## (54) SILICA GLASS CRUCIBLE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the amount of impurities of metal incorporated into single crystal by forming a high-purity transparent quartz layer wherein the concn. of Ti, Zr, Er, Fe and Cu, etc., incorporated therein is regulated on the inner surface of a silica glass crucible for pulling-up silicon single crystal.

**CONSTITUTION:** A high-purity transparent quartz layer is previously formed on the inner surface of a silica glass crucible which is used in the case of pulling up and growing silicon single crystal by a CZ method. The concn. of Ti, Zr, Er and Fe incorporated in this transparent quartz layer is regulated to Ti<900 ppb, Zr<300ppb, Er<700ppb and Fe<200ppb, respectively, and also the mean concn. of Cu is regulated to Cu <1 ppb. Thereby, the amount of impurities of metal incorporated into the pulled-up single crystal is reduced. Therefore, generation of flaw in a laminated layer induced by oxidation is prevented when a wafer obtained by cutting and working single crystal is heated and oxidized. The wafer is obtained which is preferable as a semiconductor integrated circuit element base plate having the high degree of integration.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-108683

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月9日

C 30 B 15/10  
H 01 L 21/208P 8924-4G  
7353-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 石英ガラスルツボ

⑯ 特 願 平2-224252

⑰ 出 願 平2(1990)8月28日

⑱ 発 明 者 横 田 修 二 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社磯部工場内

⑱ 発 明 者 清 水 敬 也 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内

⑱ 発 明 者 飯 野 栄 一 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内

⑱ 発 明 者 庭 山 正 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社磯部工場内

⑲ 出 願 人 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 山下 亮一  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

石英ガラスルツボ

## 2. 特許請求の範囲

内表面に高純度の透明石英層を形成し、該透明石英層に含有されるTi, Zr, Er, Fe濃度をそれぞれTi<900ppb, Zr<300ppb, Er<700ppb, Fe<200ppbとするとともに、Cuの平均濃度をCu<1.0ppbとしたことを特徴とする石英ガラスルツボ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、単結晶の引き上げに用いられる石英ガラスルツボに関する。

(従来技術)

半導体デバイスの基板として用いられるシリコン単結晶は主にCZ法(Czochralski法)によって得られている。このCZ法は、ルツボ内に投入された多結晶シリコン原料をヒーターによって

加熱、溶融せしめてシリコン融液を得、このシリコン融液に上方から吊下された種結晶を浸漬してこれを引き上げることによってシリコン単結晶を製造する方法である。

ところで、前記ルツボとしては、純度の観点から石英ガラス製のものが専ら用いられているが、前記単結晶の製造工程において石英ガラスルツボはこれに接触するシリコン融液によって浸食を受け、これに含まれる不純物がシリコン単結晶に不可避的に混入してしまう。

ところで、石英ガラスルツボに含有される不純物は、その原料中に予め含まれているか、或いは製造過程において混入するものであり、特にシリコン基板に含まれる金属不純物は素子特性に悪影響を及ぼすことはよく知られている。

そこで、石英ガラスルツボ中に含有される金属不純物を低減する各種試みが従来からなされており(例えば、特開昭63-166791号、同53-113780号公報参照)、石英ガラスルツボの内表面に高純度の薄い透明石英層を形成す

る方法も知られている。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、結晶引き上げの前後の石英ガラスルツボ中に含有される不純物濃度を分析、比較した結果、金属不純物のうち特にTi, Zr, Er, Fe, Cuの5元素が単結晶シリコンに影響を及ぼし、これらの金属不純物の含有量の多い石英ガラスルツボを使用してシリコン融液から単結晶を引き上げ、引き上がった単結晶をスライスしてOSF検査するとOSF(酸化誘起膜層欠陥)が発生することが明らかとなった。

又、Ti, Zr, Er, Feの4元素は石英ガラスルツボ内で拡散せず、ルツボの使用前後においてその濃度分布は不変であるが、Cuはルツボ内で拡散し、ルツボの使用前後におけるルツボ内のCu濃度分布が変わってしまうことが見い出された。

従って、Ti, Zr, Er, Feの4元素については、シリコン融液に触れて浸食を受ける石英ガラスルツボの内表面近傍のみにおいてそれぞれ

に影響を及ぼし、これらの金属不純物の含有量の多い石英ガラスルツボを使用してシリコン融液から単結晶を引き上げ、該単結晶をスライスしてOSF検査するとOSFが発生することが明らかとなった。又、これら5元素のうちCuのみがルツボ内で拡散し、他のTi, Zr, Er, Feは拡散しないことが見い出された。

尚、上記Ti, Zr, Er, Fe, Cuの5元素はそれぞれ単独では、前記OSF又は電気特性の観点から、本発明で規定するそれぞれの濃度範囲を相当に超えても問題とはならないが、これらの元素が共存する場合においては、それぞれの濃度は本発明に規定する最大濃度以下に抑えられなければならない。

従って、本発明のように石英ガラスルツボの浸食を受ける内表面に高純度の透明石英層を形成し、この透明石英層でのTi, Zr, Er, Feのそれぞれの濃度を規定し、拡散するCuについてはルツボ全体での平均濃度を規定すれば、引き上げられる単結晶に取り込まれる金属不純物の

濃度を規定すれば十分である反面、Cuについてはこれがルツボ内で拡散するためにルツボ全体での平均濃度を規定する必要がある。このようにすれば引き上げられる単結晶に取り込まれる金属不純物の濃度を低く抑えることができる。

本発明は上記問題に鑑みてなされたもので、その目的とする処は、単結晶中に取り込まれる金属不純物の量を低減することができる石英ガラスルツボを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成すべく本発明は、内表面に高純度の透明石英層を形成し、該透明石英層に含有されるTi, Zr, Er, Fe濃度をそれぞれ $Ti < 900 \text{ ppb}$ ,  $Zr < 300 \text{ ppb}$ ,  $Er < 700 \text{ ppb}$ ,  $Fe < 200 \text{ ppb}$ とするとともに、Cuの平均濃度を $Cu < 1.0 \text{ ppb}$ としたことをその特徴とする。

(作用)

前述のように、金属不純物のうち特にTi, Zr, Er, Fe, Cuの5元素が単結晶の特性

濃度を低く抑えることができる。

(実施例)

以下に本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。

第1図は本発明に係る石英ガラスルツボ3を備える単結晶引上装置1要部の縦断面図であり、図中、2はステンレス製円筒から成る加熱チャンパーであって、これの内部には本発明に係る石英ガラスルツボ3と黒鉛製のルツボ4が支持軸5上に取り付けられて収納されている。尚、支持軸5は不図示の駆動手段によってその中心軸周りに回転駆動される。

又、前記加熱チャンパー2内の前記ルツボ3, 4の間隙には、炭素材から成る円筒状のヒーター6が配され、このヒーター6の間隙には同じく炭素材から成る断熱材7が配されている。

而して、加熱チャンパー2内はArガス等の不活性ガスで満たされ、石英ガラスルツボ3内には多結晶シリコン原料が投入され、この多結晶シリコン原料はヒーター6によって加熱されて溶融

し、石英ガラスルツボ3内には多結晶シリコン融液8が収容される。

次に、ワイヤー9の下端に種保持具10を介して結着された種結晶11が石英ガラスルツボ3の上方に吊下され、該種結晶11は石英ガラスルツボ3内の多結晶シリコン融液8に浸漬される。その後、ルツボ3、4が所定の速度で回転駆動され、種結晶11も回転されながら所定の速度で引き上げられると、該種結晶11には単結晶が成長して図示のようにシリコン単結晶インゴット12が引き上げられる。

前記石英ガラスルツボ3は、原料として高純度SiO<sub>2</sub>粉末を用い、公知のアーキ溶融法(例えば、特開平1-148718号公報参照)によって製作され、その内表面には高純度の透明石英層が形成される。

ところで、本発明者等が従来の石英ガラスルツボを用いて残渣分析を行なった結果、次のことが明らかとなった。即ち、石英ガラスルツボ中に含有される金属不純物のうち特にTi, Zr,

Er, Fe, Cuの5元素が単結晶シリコンに影響を及ぼし、Cuを除くTi, Zr, Er, Feの4元素は石英ガラスルツボ内で拡散せず、ルツボの使用前後においてその濃度分布は不変であるが、Cuはルツボ内で拡散し、ルツボの使用前後におけるルツボ内のCu濃度分布が変わってしまうことが見いだされた。

而して、本実施例では、石英ガラスルツボ3の内表面に形成される前記透明石英層におけるTi, Zr, Er, Feのそれぞれの濃度をTi < 900 ppb, Zr < 300 ppb, Er < 700 ppb, Fe < 200 ppb とするとともに、透明石英層を含む石英ガラスルツボ3全体でのCuの平均濃度をCu < 1.0 ppb とした。

ところで、石英ガラスルツボ3にあっては、多結晶シリコン融液8に触れて侵食を受けるのは内表面の透明石英層であり、Ti, Zr, Er, Feは拡散せず、これらの透明石英層での濃度は不変であって、その濃度は前述のように規定されているため、石英ガラスルツボ3からシリコン単

結晶インゴット12に取り込まれるTi, Zr, Er, Feの量は一定値以下に抑えられる。

又、Cuは石英ガラスルツボ3の全体に拡散するが、本実施例では石英ガラスルツボ3全体におけるCuの平均濃度を前述のように規定したため、同じく石英ガラスルツボ3から単結晶インゴット12に取り込まれるCuの量が一定値以下に抑えられる。

斯くて、石英ガラスルツボ3からシリコン単結晶インゴット12に取り込まれるTi, Zr, Er, Fe, Cuの量が一定値以下に低く抑えられるため、シリコン単結晶インゴット12をスライスして得られるシリコン単結晶基板から製造される半導体デバイスの素子特性が改善される。

ここで、以下に示す試験例によって、石英ガラスルツボの内面透明層の純度と、該石英ガラスルツボによって引き上げられた単結晶のOSFの発生との関係を明らかにする。

(1) 試験に用いられた石英ガラスルツボはアーキ溶融法(特開平1-148718号公報参照)

によって製作された。この石英ガラスルツボは、内径14"、深さ10"、壁厚さ(底部も同じ)8mmの寸法に成形され、その壁の内表面は厚さ2mmの高純度石英透明層で構成され、この高純度石英透明層を除く残部は普通の不透明石英層から成る。

上記高純度石英透明層の石英粉は、精製された四塩化ケイ素を気相として酸水素炎中に導入され、火炎加水分解によってガラス微粒子を得る方法によって得られる。その他の方法としては、高周波プラズマトーチを用い、水素を用いない方法もある。尚、これらの方法によって得られるものは、天然のケイ石又はケイ砂から得られるものと区別して合成石英と呼ばれる。

上記の方法によって得られた石英粉は、次表に示すような不純物の分析値を有している。

表1: 石英粉の不純物分析値

分析金属	分析値 ppb	分析法
Ti	<100	ICP
Zr	<100	ICP
Er	<100	ICP
Fe	<100	原子吸光法
Cu	<10	原子吸光法

試験のために金属不純物の種々の濃度が選ばれたが、これは天然ケイ石又はケイ砂から作られた通常の酸処理による石英粉と適宜配合比を調整することによって調整された。

天然石英粉の分析値は次表のようであった。

表2: 天然石英粉の不純物分析値

分析金属	分析値 ppb
Ti	0.5 ~ 10.0
Zr	0.1 ~ 2.0
Er	0.8 ~ 10.0
Fe	0.2 ~ 5.0
Cu	0.01 ~ 0.05

石英ルツボの外側の不透明層の不純物濃度は、上記石英粉そのもので調整された。本試験におい

Cuについては熱拡散速度が速く、ルツボの使用中に存在していた外層部のCuレベルが著しく下がり、引き上げ結晶中へのCu汚染は主としてルツボ外層部からのCuの拡散であることが分っていたため、使用後のルツボの分析はシリコン融液との接触部の外側不透明層部分のCuのみについての測定によった。このとき、シリコン融液との非接触部を切断除去した後、使用前のサンプリングと同様な手順で外側不透明層をサンプリングした。

而して、短冊状サンプルを集めて約10gとしたものを第2図に示す分析フローに従って分析した。尚、Ti, Zr, Er, Feの測定にはICPを、Cuの測定には原子吸光分析法をそれぞれ使用した。

ここで、試験に用いられた使用前の石英ガラスルツボの高純度透明層の分析値と外側の不透明層の分析値を次表に示す。

ては、特にCuのみに注目してその純度を選択した。

次に、試験に用いた石英ガラスルツボの分析手順を示す。

即ち、使用前の石英ガラスルツボの上端から約2cmの部分切断して環形状とした後、更に縦方向に約2cmの間隔に切断して短冊状のサンプルを得た。高純度石英層を分析するために上記短冊状サンプルの不透明層部分を削り取り、このサンプルを8枚集めて約10gとした。又、不透明層部分を分析するために短冊状サンプルの透明層部分を削り取り、このサンプルを4枚集めて約10gとした。

又、予め石英ガラスルツボの場所によって不純物濃度に差がないか、使用前の石英ガラスルツボを上部、中部、底部と環状に切断して分析したところ、3つの平均値の±10%以内に分析値があったため、石英ガラスルツボの上端からサンプリングした分析結果は石英ガラスルツボの不純物の代表値として良いと考えた。

表3: 使用前の石英ガラスルツボ中の不純物分析結果  
単位(ppb)

試験No	高純度透明層					外側不透明層
	Ti	Zr	Er	Fe	Cu	Cu
1	800	250	600	180	1.5*	0.9
2	750	260	650	200	0.8	0.8
3	1200	260	650	170	0.7	0.8
4	750	420	650	200	0.8	0.9
5	780	260	820	190	0.8	0.8
6	750	280	670	310	0.9	0.9

\*ここで、試験番号1のみについては、特にCuの酸化物を混合し、濃度を高めた。

又、使用後の石英ガラスルツボの不純物の分析結果を次表に示す。

表4：使用後の石英ガラスルツボの不純物分析結果 単位 (ppb)

試験No	外側不透明層
	Cu
1	0.02
2	0.03
3	0.01
4	0.02
5	0.01
6	0.01

(2) (1) で述べた石英ガラスルツボに多結晶シリコンを20Kg充填し、これをArガス雰囲気中で溶融し、これから直径4"のシリコン単結晶を約15Kg引き上げ、その引き上げられた単結晶棒の中央部断面から厚さ2mmのスラブを切断し、その表面の加工歪を除去した後、その表面を熱酸化し、シリコンスラブの表面に発生する積層欠陥(OSF)を現像の上、顕微鏡観察した。

前記積層欠陥は、肉眼で、スラブ上にその密度によって白く反射して観察されるため、その発生密度の高いところで測定面を選択しながら積層

欠陥の最大密度単位平方センチ当たりの発生個数を計算した。尚、実験データの整理の段階では、積層欠陥の発生個数が50個/cm<sup>2</sup>以下である場合には、積層欠陥の発生はないものとした。

(3) 積層欠陥の発生と使用石英ルツボとの関係は、次表の通りであった。試験結果は前述の試験No. 1～6までについてのみ示す。尚、実際はこの他に多数の試験を実施しているが、それらの結果についての言及は省略する。

表5：使用石英ガラスルツボにおける積層欠陥(OSF)の発生

試験No	OSFの発生
1	有
2	無
3	有
4	有
5	有
6	有

(発明の効果)

以上の説明で明らかな如く、本発明によれば、内表面に高純度の透明石英層を形成し、該透明

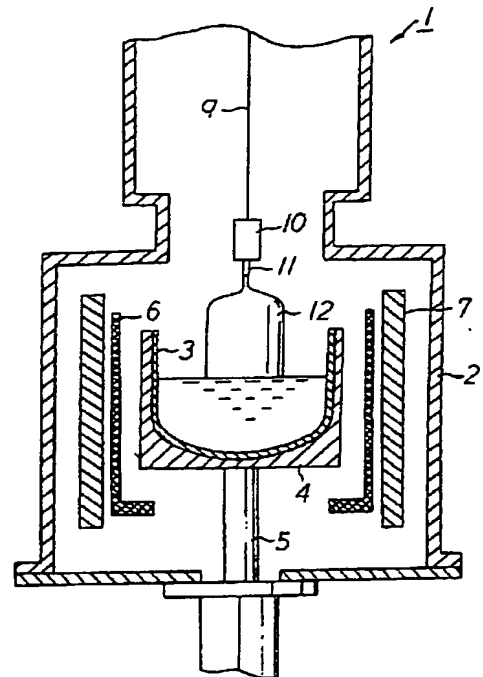
石英層に含有されるTi, Zr, Er, Fe濃度をそれぞれTi<900ppb, Zr<300ppb, Er<700ppb, Fe<200ppbとするとともに、Cuの平均濃度をCu<1.0ppbとしたため、引き上げられたシリコン単結晶を切断加工して得られたウエーハには熱酸化時において酸化誘起積層欠陥(OSF)の発生が殆んどなく、高集積度の半導体集積回路素子基板として好適なウエーハを得ることができるという効果が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る石英ガラスルツボを備える単結晶引上装置要部の縦断面図、第2図は不純物濃度の分析フローを示すブロック図である。

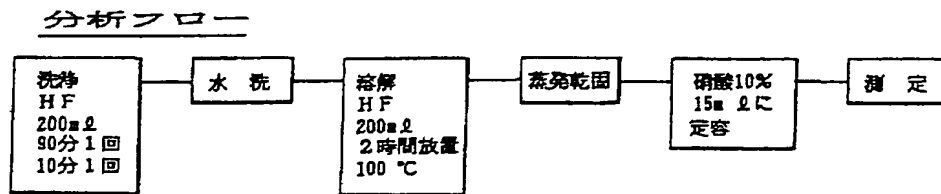
1—単結晶引上装置、3—石英ガラスルツボ、12—シリコン単結晶インゴット。

第1図



特許出願人 信越半導体株式会社  
代理人 弁理士 山下 亮一

第2図



第1頁の続き

②発 明 者 須 貝 伸 一 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社磯部工場内